

構造用酸化物セラミックスの焼結反応と特性評価に関する研究

著者	石塚 雅之
号	1246
発行年	1989
URL	http://hdl.handle.net/10097/6519

氏 名	石 塚 雅 之
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 28 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	構造用酸化物セラミックスの焼結反応と特性 評価に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 島田 昌彦
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 内田 勇

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

近年, セラミックスの優れた熱的・化学的安定性を活かし, セラミックスを金属材料や高分子材料の使用できない苛酷な条件で動作する構造用材料や精密機械部品として利用しようとする開発研究がなされている。しかし, このような構造用材料においては, 要求される性能条件が非常に厳しく単独の材料ではそれらの全てを満たすことは困難であるため構造用セラミックス材料の実用化は当初の期待ほど進展していないのが現状である。その中で SiC や Si_3N_4 等の非酸化物セラミックスは構造用材料として必要な条件をある程度満たしていることから, Si_3N_4 の自動車用ターボチャージャーローターへの利用をはじめとして実用化が現在のところ最も進んでいる。しかし, 非酸化物セラミックスは作製及び使用に酸化を防ぐ雰囲気制御が必要であり, コストが高いほか, 原料粉末が天然にはほとんど存在せず, その合成技術もまだ完成されたものとは言えない。一方, 酸化物セラミックスは非酸化物セラミックスに比べて実用化は遅れているが, 作製が比較的簡単であり, 耐食性にも優れているため原料粉末合成や成形, 焼結等の技術開発によって機械的性質や熱的性質を改善し, 構造用材料として利用することが期待されている。

本論文は構造用酸化物セラミックスとして, 高温での強度と耐クリープ性に優れているムライト, 高融点低熱膨張セラミックスとしてのチタン酸アルミニウム及び室温でセラミックス材料として最高の破壊強度と破壊靱性を有するジルコニア基セラミックスをとりあげ, それらの単独あるいは複

合セラミックスを作製することにより、それぞれのセラミックスにおいて問題点とされている固溶領域、熱安定性、熱衝撃抵抗などについて詳しく検討し、問題点の解明と機械的熱的特性の改善を行なった研究成果をまとめたものである。

第2章 ムライトセラミックス及びイットリア固溶正方晶ジルコニア (Y-TZP) / ムライト複合セラミックスの焼結と機械的性質

ゾルゲル法によって Al_2O_3 と SiO_2 のモル比の異なったムライトを作製し、今まで種々の値が報告されているムライト固溶体組成を実験的に改めて決定するとともに焼結挙動、微細構造及び機械的性質について調べた。いずれの試料も 1300°C でムライトに結晶化した。格子定数の組成変化よりムライトの固溶体組成範囲は $71.8\sim 76\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ であることを明らかにした。ムライトは焼結時に柱状に粒成長しながら密化し、ある程度までは相対密度は増加するが、粒成長によって柱状粒子がお互いに衝突するようになると粒子間に大きな気孔を生成するため相対密度は低下することがわかった。また Al_2O_3 過剰組成のムライトにおいてはビッカース硬度、ヤング率及び破壊靱性値の増加がみられた。

球状のムライト及び Y-TZP 粉末を混合し、焼結反応過程においてムライトを柱状に粒成長させて Y-TZP の粒界に柱状のムライトを分散させた複合セラミックスを作製した。ムライトの柱状粒子の生成のためには 1500°C の焼結温度が必要であり、これより高温では Y_2O_3 がジルコニア粒子から溶出してムライトと反応しガラス相を生成するため、Y-TZP が正方晶を保持できなくなり単斜結へ相転移し、その際の体積変化により亀裂が生成されることから相対密度の低下がみられた。Y-TZP に $20\text{vol}\%$ 以下のムライトを分散して 1500°C で焼結した複合セラミックスは 1000MPa 以上の高強度と $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上の高靱性を示した。また Y-TZP にムライトを分散することにより熱膨張率が低下し、熱衝撃抵抗が向上した。

第3章 チタン酸アルミニウム及びその固溶体の合成と熱分解反応

シュードブルッカイト型チタン酸アルミニウムは低熱膨張性で高融点のセラミックスであるが、 1200°C 以下の低温度域で TiO_2 と Al_2O_3 に共析分解することが問題点となっている。この熱分解を制御するために、本研究では、チタン酸アルミニウムの Al^{3+} あるいは Ti^{4+} イオンを Mg^{2+} , Zr^{4+} , Si^{4+} と置換固溶させて単一相の固溶体を合成して、その固溶限界と熱安定性を調べた。単一相が得られた固溶体組成式は $\text{Al}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_6$, $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_6$ 及び $\text{Al}_{6(2-x)/(6+x)}\text{Si}_6x/(6+x)\square_{6x/(6+x)}\text{TiO}_5$ であり、これは Zr^{4+} が Ti^{4+} , Mg^{2+} と Ti^{4+} が Al^{3+} 2 個、 Si^{4+} が Al^{3+} とそれぞれ置換固溶することを示している。(それぞれ ATZ_x , ATM_x 及び ATS_x と略記する。) これらの固溶体の格子定数が直線的に変化する組成範囲から、それぞれの固溶限界は ATZ_x が $0 \leq x \leq 0.05$, ATS_x が $0 \leq x \leq 0.1$, ATM_x が $0 \leq x \leq 1.0$ であることが明らかとなった。

Al_2TiO_5 と単一相になった固溶体 $\text{ATZ}_{0.04}$, $\text{ATS}_{0.1}$, $\text{ATM}_{0.1}$ を $900\sim 1300^\circ\text{C}$ でアニールすることにより熱分解挙動を調べた。分解は $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で起こることが確認されたが、それ

以外の温度では240hrのアニールによっても全ての試料で分解は認められなかった。ATZ_{0.04}の分解挙動はAl₂TiO₅とほとんど同じであったが、ATS_{0.1}とATM_{0.1}の分解量は明らかに減少した。本研究結果よりSi⁴⁺によるAl³⁺サイトの置換とMg²⁺とTi⁴⁺による2つのAl³⁺サイトの置換は熱分解の速度を減少させるのに効果的であるが、Zr⁴⁺によるTi⁴⁺サイトの置換はほとんど効果がないことがわかった。これらの結果を核生成・成長律速の反応の解析に用いるアブラミの式によって解析した結果より、分解して生成する相の核がAl₂TiO₅とATZ_{0.04}では粒子の刃状部分、ATS_{0.1}とATM_{0.1}では粒界で生成して、そこから一定速度で放射状に成長していくと考えられた。

第4章 イットリア固溶正方晶ジルコニア (Y-TZP)、セリア固溶正方晶ジルコニア (Ce-TZP)、マグネシア固溶部分安定化ジルコニア (Mg-PSZ)、Y-TZP/Al₂O₃セラミックスの熱衝撃抵抗評価

ジルコニアセラミックスは応力誘起相転移を利用した独特の強化機構 (Transformation toughening) によって室温においてセラミックスとしての最高レベルの強度と靱性を示し、精密機械部品や構造物材料としての実用化の期待が大きい材料である。しかし、ジルコニアセラミックスは著しい高強度を有するにもかかわらず、熱衝撃抵抗はあまり大きくなく、その改善が望まれている。本研究では高強度をもつジルコニア基セラミックス及びその他のセラミックスの熱衝撃抵抗を急冷法によって測定し、ジルコニア基セラミックスの熱衝撃抵抗の評価法を検討した。

種々の冷媒を使用したジルコニア基セラミックスの急冷試験の結果をHasselmanの式によって解析することによって、急冷試験条件下における試料の熱衝撃破壊が対流と伝導のいずれの伝熱形式による熱応力に基づくものかを調べ、本実験条件下では熱衝撃破壊は伝導伝熱による熱応力では開始せず、沸騰を伴った非常に大きな熱伝達係数をもった対流伝熱に基づく熱応力に支配されることを明らかにした。

種々のジルコニア系セラミックスの熱衝撃抵抗を測定して、熱衝撃抵抗と破壊強度との関係を調べた。その結果ジルコニアセラミックスの熱衝撃抵抗と破壊強度の間には比例関係があるが、熱衝撃抵抗を強度に対してプロットするとY-TZP系セラミックスではそれ以外のジルコニアセラミックスのものより傾きの小さな直線となることを見いだした。さらに新しい熱衝撃パラメーター $R_0 = 1.451 \sigma_t (1 - \nu) / \alpha E$ を導入し、Y-TZP系セラミックスの熱衝撃破壊挙動を詳しく解析することによってY-TZP系セラミックスは他のジルコニアセラミックスと違って、機械的な破壊応力よりも小さな熱応力で破壊が生じてしまうことから、高強度であるにもかかわらず熱衝撃抵抗が小さいことを示唆した。

Y-TZP系セラミックスが破壊強度よりも小さな熱応力で破壊する理由として、熱応力に対しては正方晶から単斜晶への応力誘起相転移による強化機構が十分に働いていないと考えられることから、熱応力で生じた亀裂部分の相転移の様子を微小ラマンスペクトルによって観察した。その結果、Y-TZP系以外のジルコニアセラミックスでは熱応力により生成した亀裂周囲でも機械的応力にて生じた亀裂と同様に単斜晶相の生成が認められ、相転移強化機構が熱応力破壊において働いたことが確認された。一方、Y-TZP系セラミックスでは熱応力により生成した亀裂周囲に単斜晶相の生

成はほとんど観察されなかった。この結果より、Y-TZP 系セラミックスが破壊強度以下の熱応力で破壊したのは、熱応力に対しては相転移強化機構が充分働いていないことを実験的に明らかにした。

正方晶の安定性は粒径の増加により減少することから、粒径が大きく相転移を起こし易いY-TZP セラミックスを作製してその熱衝撃抵抗と相転移の様子と粒径依存性を調べた。粒径を大きくすることによって強度はやや低下したが、熱衝撃抵抗は大きく向上した。また粒径が大きくなるにつれて熱応力によって生じた亀裂部分の単斜晶相の生成量は多くなったことより、Y-TZP セラミックスでは粒径を増大することにより相転移強化の寄与が増大し、熱衝撃抵抗が向上することが明らかとなった。ジルコニアセラミックスで通常得られる破壊強度と熱衝撃抵抗のプロットの直線の傾きの違いは、熱応力に対して相転移強化機構が作用するかどうかの違いであり、Y-TZP 系セラミックスにおいても微細構造を制御し、熱応力に対し相転移強化機構を作用させることができれば、熱衝撃抵抗を著しく向上させることができることが明らかになった。

第 5 章 総 括

本章では、本研究で得られた結果を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

苛酷な条件で使用する機械構造材料として高強度セラミックス材料が注目され、構造用非酸化物セラミックス材料の開発研究が盛んに行なわれているが、構造用酸化物セラミックス材料に関する詳細な研究は少ない。本論文は、構造用酸化物セラミックスとしてムライト、チタン酸アルミニウムとジルコニアに注目し、固溶領域、熱安定性、熱衝撃抵抗などについて詳しく検討し、問題点の解明と機械的熱的特性の改善について研究した結果をまとめたもので、全編5章からなる。

第1章は緒言であり、本研究の背景、意義と目的を述べている。

第2章では、ゾルゲル法によってアルミナとシリカのモル比の異なるムライトを作製し、ムライトの結晶化過程と固溶体組成範囲を明らかにしている。柱状粒子ムライト分散ジルコニア複合体は高靱性で高い熱衝撃抵抗を有することを明らかにし、柱状粒子分散ヘテロ複合酸化物セラミックス材料作製の新しい焼結法としての重要な知見を得ている。

第3章では、低熱膨張高融点チタン酸アルミニウムの1000～1100℃でのルチルとアルミナへの熱分解機構を明らかにし、 Al^{3+} 位置への Si^{4+} と Mg^{2+} および Ti^{4+} の置換が熱分解速度を減少させる効果のあることを明らかにしている。この結果は、構造用酸化物セラミックスの熱安定性改善の有用な知見である。

第4章では、セラミックスの熱衝撃破壊は沸騰を伴った対流伝熱機構によることを明らかにし、種々の構造用セラミックスの耐熱衝撃抵抗の評価より、イットリア固溶正方晶ジルコニア多結晶体(Y-TZP)は破壊応力よりも小さい熱応力で破壊することに着目し、熱応力破壊では相転移強化機構が作用していないことを微小ラマンスペクトル測定より明らかにしている。この結果は、本研究で初めて明らかにされた重要な知見である。Y-TZPでの熱衝撃抵抗および破壊強度の粒径依存性に関する結果より、相転移強化機構が熱応力破壊において作用する材料設計の指針を実験的に示している。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、構造用酸化物セラミックス材料の機械的熱的諸特性の問題点と解明とそれら諸特性の改善を実験的に示すとともに材料設計の指針を述べたもので、材料化学およびセラミックス工学に対して寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。